

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl.:

C 07 c
C 08 f, 6
A 61 k

52

Deutsche Kl.: 12 o, 21
39 b4, 3/76
30 h, 12/02

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1928 104

Aktenzeichen: P 19 28 104.0

Anmeldetag: 3. Juni 1969

Offenlegungstag: 2. Januar 1970

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 4. Juni 1968 16. Juli 1968

33

Land: V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen: 734195 745099

54

Bezeichnung: Fluorcyanoacrylate

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Paul, Minn.
(V. St. A.)

Vertreter: Wuesthoff, Dr.-Ing. F.; Puls, Dipl.-Ing. G.; von Pechmann, Dr. E.;
Behrens, Dr.-Ing. D.; Patentanwälte, 8000 München

72

Als Erfinder benannt: Chang, Robert W. H.; Banitt, H.; Joos, Richard W.; St. Paul, Minn.
(V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1928104

DR. ING. F. WÜRSTHOFF
DIPL. ING. G. PULS
DR. E. V. PECHMANN
DR. ING. D. BEHRENS
PATENTANWÄLTE

1928104

8 MÜNCHEN 90
SCHWEIGERSTRASSE 2
TELEFON 220631
TELEGRAMMADRESSE:
PROTECTORPATENT MÜNCHEN
1A-36 366

B e s c h r e i b u n g

zu der Patentanmeldung

MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY
3M Center, Saint Paul, Minnesota 55101, USA

betreffend

Fluorcyanoacrylate

Die Erfindung bezieht sich auf Massen, die unter Bildung von Überzügen und Klebstoffen schnell polymerisieren, insbesondere auf fluorhaltige Alkoxyalkyl-2-cyanoacrylat Monomere, die unter Ausbildung von in Gegenwart von Wasser ungewöhnlich festen und beständigen Klebbindungen polymerisieren. Die erfindungsgemäßen Monomeren sind daher brauchbar für Klebstoffmassen, die zum Verbinden von Gegenständen in Gegenwart von Feuchtigkeit verwendet werden; während und nach dem Polymerisieren treten außerordentliche Volumenschwankungen auf. Es wurde festgestellt, daß die von den erfindungsgemäßen Fluoralkoxyalkyl-2-cyanoacrylaten gebildeten Klebbindungen gegenüber den von analogen, nicht fluorhaltigen 2-Cyanoacrylaten gebildeten Bindungen überraschend stark ver-
Xgeringe

- 2 -

909881/1705

BAD ORIGINAL

besserte Festigkeit und Beständigkeit in Gegenwart von Wasser aufweisen. Die Erfindung bezieht sich weiterhin auf die Verwendung der unter Bildung von Klebstoffen, Überzügen und Dichtungsmassen schnell polymerisierenden Massen in der Zahnheilkunde, z.B. zum Befestigen und Teilprothesen, Brückengliedern, Spangen und dgl. an den Zähnen, für endodontische Füllungen unter Verwendung von Ersatzwerkstoffen, zum Auskleiden bzw. Unterfüllen von Kavitäten vor dem Einsetzen der Gußfüllungen, zum Überziehen von Stiftzähnen oder Kronen sowie zum vorbeugenden Überziehen von Karies-empfindlichen Zahnbereichen.

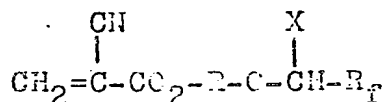
Alkoxyalkyl-2-cyanoacrylate sind bekannt und wurden bereits für Klebmittel verwendet (siehe z.B. USA-Patentschrift 2 784 215). Die beim Polymerisieren dieser nicht-fluorierten Monomeren sich ausbildenden Klebbindungen sind jedoch wesentlich schwächer und weniger beständig in Wasser, als die von den erfindungsgemäßen fluorierten Monomeren gebildeten Bindungen. Fluorierte Alkoxyalkyl-2-cyanoacrylate wurden bisher weder beschrieben noch wurden ihre überraschenden Eigenschaften nahe gelegt.

Die bisher in der Zahnheilkunde bei der Kiefernorthopädie, für Prothesen und Wurzelfüllungen verwendeten Kleb- und Dichtungsmassen sind nicht voll befriedigend. Ihr vermutlich größter Nachteil ist ihr Unvermögen, dem zerstörenden Einfluß der Mundhöhlensekrete zu widerstehen. Häufig müssen bei Verwendung dieser bekannten Massen die Zähne vorher geätzt werden, und nach dem Aufbringen werden die Massen durch die Mundhöhlensekrete angegriffen, so daß sich an der Zahn-Klebstoff-zwischenfläche Stellen bilden, von denen aus sich Karies entwickelt (siehe z.B. Skinner et al., Science of Dental Materials, 6. Auflage, Kap. 29, (1967)). Außerdem wirken zahlreiche derzeit gebräuchliche Kleb- und Dichtungsmittel nachteilig (z.B. ätzend) auf Email und üben eine toxische Zwischenwirkung mit der Pulpa aus.

Und schließlich ist ihre Herstellung häufig zeitraubend und ihre Anwendung umständlich und schwierig.

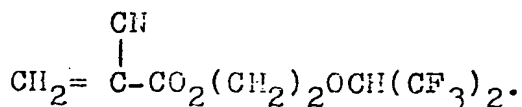
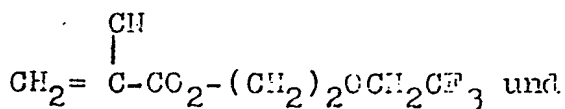
So wurde zwar z.B. Methyl-2-cyanoacrylat als Grundkomponente für Dentalklebstoffe und -Dichtungsmassen vorgeschlagen (siehe z.B. Gwinnett, et al., Brit Dent. J. Bd. 119, 77-80 (1965) und Cueto et al., J. Am Dent. Assn. Bd. 75, 121-123, (1967)); bei seiner Anwendung traten jedoch verschiedene Probleme auf. Eines der Hauptprobleme ist die leichte Zersetzung durch die Feuchtigkeit der Mundhöhle und die hohe Polymerisationsgeschwindigkeit, die die Anwendung erschwert. Außerdem wurde nachgewiesen, daß Methyl-2-cyanoacrylat in unerwünschtem Maße toxisch auf das Gewebe wirkt (Arch. Surg. Bd. 94, 153-156 (1967) und J. Biomed Mater. Res. Bd. 1, 3-9 (1967)).

Die erfindungsgemäßen monomeren 2-Cyanoacrylsäureester entsprechen der allgemeinen Formel



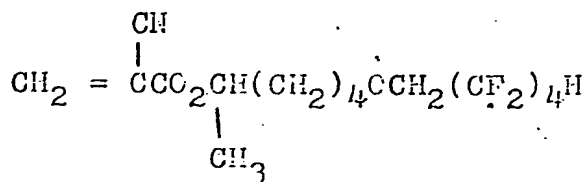
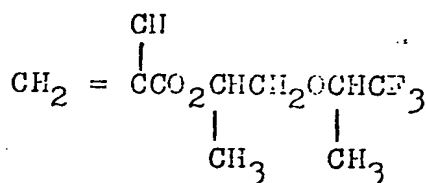
worin R eine geradkettige oder verzweigte zweiwertige aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 2 - 8, vorzugsweise 2 - 6 Kohlenstoffatomen, z.B. eine Äthylen-, Propylen-, Trimethylen-, 1,2-Butylen-, 2,3-Butylen- oder Tetraethylengruppe ist, R_f eine geradkettige oder verzweigte fluoraliphatische Gruppe, z.B. eine Fluoral kylgruppe, mit 1 - 8, vorzugsweise 1 - 5 Kohlenstoffatomen bedeutet und X für R-H, CH₃, R_f oder H, vorzugsweise für R_f oder H steht. Als "fluoraliphatische Gruppe" werden in diesem Zusammenhang geradkettige oder verzweigte, gesättigte, fluorsubstituierte aliphatische (einschließlich cycloaliphatische) Gruppen bezeichnet, die in der

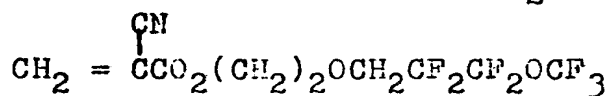
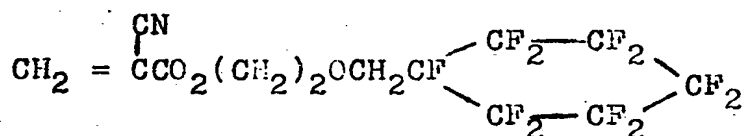
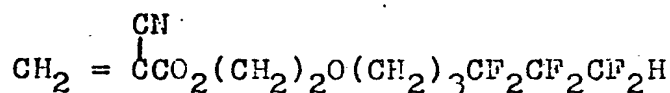
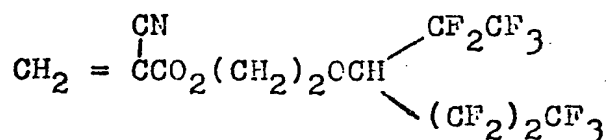
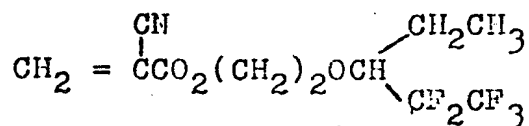
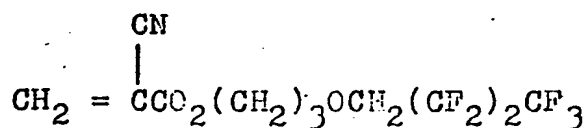
Kette Sauerstoffatome enthalten können. In den bevorzugten Verbindungen enthält der Substituent R_f mindestens ein Fluoratom je Kohlenstoffatom und enthält eine endständige $-CF_3$ Gruppe; ist Chlor vorhanden, so beträgt das Verhältnis nicht mehr als 1 Chloratom je Kohlenstoffatom. In den Rahmen der vorliegenden Erfindung fallen alle oben beschriebenen Verbindungen; bevorzugt werden insbesondere diejenigen, worin R_f eine Perfluoralkylengruppe, z.B. eine Trifluormethylgruppe ist und X Wasserstoff oder die Gruppe R_f bedeutet, z.B.



Die bevorzugten Verbindungen bilden Klebbindungen, die in Gegenwart von Wasser ungewöhnlich beständig und fest sind, aber dennoch eine ungewöhnliche Biegsamkeit beibehalten.

Andere für die erfindungsgemäßen Dentalmassen brauchbare Verbindungen sind folgende:





Ein erfindungsgemäß angewandtes Verfahren zum Herstellen sehr reiner (95 % oder mehr) Fluoralkoxyalkyl-2-cyanoacrylate besteht darin, daß man Formaldehyd mit einem Ester der entsprechenden Cyanessigsäure in Gegenwart eines Gemisches aus einer Säure und dem Säureadditionssalz eines primären oder sekundären Alkylamins umsetzt. Beliebige Salze eines primären oder sekundären Alkylamins und beliebige freie Säuren können als Komponenten des Gemisches Verwendung finden, vorausgesetzt, daß sie den erforderlichen, weiter unten näher angegebenen pH-Wert einstellen. Die entstehenden 2-Cyanoacrylatpolymeren werden dann thermisch zu den gewünschten Monomeren depolymerisiert. Die thermische Depolymerisation kann gemäß den in den USA-Patentschriften

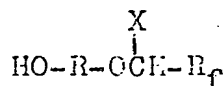
2 784 215, 2 721 858 und 2 763 677 beschriebenen und in den nachfolgenden Beispielen erläuterten Arbeitsweisen durchgeführt werden. Zur Herstellung der obigen Polymeren werden die den gewünschten Cyanoacrylaten entsprechenden Cyanoacetate verwendet, z.B. 2-(2,2,2-Trifluoräthoxy)-äthyl-2-cyanoacetat für die Herstellung von 2-(2,2,2-Trifluoräthoxy)-äthyl-2-cyanoacrylat). Der Cyanessigsäureester wird mit Formaldehyd oder einem seiner Polymeren, z.B. Paraformaldehyd umgesetzt. Die Gegenwart von Wasser sollte vermieden werden und deshalb sind wässrige Formaldehydlösungen, z.B. Formalin nicht brauchbar. Das Reaktionsmedium kann jedes beliebige inerte organische Lösungsmittel sein, das mit Wasser ein azeotropes Gemisch bildet, z.B. Benzol, Toluol u.a.m.. Alle Stufen der Synthese werden unter sauren Bedingungen durchgeführt. Der oben erwähnte erforderliche pH-Wert für das Gemisch aus Säure und Säureadditionssalz eines primären oder sekundären Alkylamins kann als "korrigierter pH-Wert" nicht über 5 bezeichnet und folgendermaßen bestimmt werden.

Die exakten Mengen an Amin-Säuresalz und freier Säure für die Kondensationsstufe werden in 25 cm³ Wasser gelöst und der pH-Wert der Lösung wird gemessen. Liegt der pH-Wert bei 5 oder darunter so katalysiert das Gemisch die Kondensation in adäquater Weise. Ist das Gemisch wasserlöslich, so ist dies der "korrigierte pH-Wert". Gemische, die nicht leicht wasserlösliche organische Säuren enthalten, können in 25 cm³ eines Äthanol-Wassergemisches gelöst werden; jedoch muß der gemessene pH-Wert dann wie von Gutbezahl et al in J. Am. Chem. Soc. 75, 565 (1953) beschrieben, korrigiert werden.

Sowohl das Aminsatz als auch die freie Säure sind stets anwesend. Bevorzugt werden Eisessig oder eine starke Mineralsäure wie Salzsäure oder Schwefelsäure. Die eingesetzte Menge des Gemisches ist nicht kritisch und kann schwanken. Für gewöhnlich entspricht eine geringe Menge, z.B. 0,5 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Cyanessigsäureesters.

Abgesehen von der Verwendung des Gemisches aus Aminsalz und freier Säure wird die Kondensation vom Cyanessigsäureester mit Formaldehyd und die anschließende Depolymerisation analog den in der Literatur beschriebenen Verfahren durchgeführt.

Die bei der Herstellung der gewünschten Fluoralkoxyalkyl-2-cyanoacrylate verwendeten Cyanessigsäureester lassen sich leicht durch direkte Veresterung der Cyanessigsäure in Gegenwart einer Säure wie Schwefelsäure mit Alkoholen der Formel



worin R, R_F und X die oben angegebene Bedeutung haben, herstellen. Diese Alkohole sind bekannt und können nach üblichen Verfahren hergestellt werden, z.B. durch die basenkatalysierte Umsetzung eines fluorhaltigen Alkohols mit einem Epoxid und die Verdrängungsreaktion eines fluorhaltigen Alkoholats mit einem halogenierten Alkohol, in welchem das Halogenatom Chlor, Brom oder Jod ist.

Das oben beschriebene Kondensationsverfahren wird zur Herstellung der erfindungsgemäßen Cyanoacrylate aus den entsprechenden Cyanessigsäureestern bevorzugt; es können aber auch andere, für die Herstellung von Alkyl-2-cyanoacrylaten bekannte Verfahren angewandt werden, z.B. die basenkatalysierte Kondensation von Formaldehyd oder Paraformaldehyd (USA-Patentschriften 2 721 358 und 2 763 677).

Die durch Polymerisation der erfindungsgemäßen Verbindungen gebildeten Klebbindungen besitzen Eigenschaften, die sie zur Anwendung in der Mundhöhle ausgezeichnet geeignet machen und die nicht die Nachteile der bekannten Massen aufweisen. Klebeschichtungen und/oder Dichtungsmassen, die die Fluor-alkoxy-alkyl-2-cyanoacrylate enthalten, bewirken Bindungen, die ungewöhnlich fest und hervorragend beständig gegenüber der zersetzenden Einwirkung der Mundfeuchtigkeit sind und dabei keine nachteilige Wirkung auf das Zahnemail ausüben und nur minimal toxisch auf die Pulpa wirken. Außerdem härten, d.h. polymerisieren diese Verbindungen mit einer Geschwindigkeit - von im allgemeinen weniger als 2 Minuten z.B. in 10 bis 60 Sekunden bei normaler Körpertemperatur - die dem Zahnarzt genügend Zeit läßt, sie in die Mundhöhle einzubringen und dort zu verarbeiten, bevor die Polymerisation eintritt. Die geringe Viskosität dieser Verbindungen trägt zu der Ausbildung starker Bindungen an die Zahnflächen bei, da das flüssige Monomere auch in die kleinsten Vertiefungen und Risse oder Spalten einsickert.

Die Polymerisation wird durch schwach basische Stoffe, z.B. atmosphärische Feuchtigkeit ausgelöst. Die Polymerisationsgeschwindigkeit läßt sich durch Variieren der Menge und Zusätze steuern, die einer bestimmten Masse zugegeben werden, z.B. anorganische Füllstoffe und Polymerisationsinhibitoren oder Stabilisatoren wie Schwefeldioxyd, Stickoxyd, Bortrifluorid und andere saure Substanzen wie Hydrochinon, 4-Methoxyphenol, Nitrohydrochinon, Brenzkatechin und 4-Äthoxyphenol.

Andererseits können auch Polymerisationsbeschleuniger wie Amine oder Alkohole zugegeben werden, wenn ein schnelleres Aushärten gewünscht wird. Natürlich können noch weitere Zusätze zugegeben werden wie Dickungsmittel, Plastifizierungsmittel u.a., um die Verwendbarkeit des Monomeren zu verbessern.

Selbstverständlich müssen die Zusätze biologisch verträglich sein und dürfen keine vorzeitige Polymerisation des Klebmittels vor der beabsichtigten Verwendung bewirken.

Bei der überwiegenden Zahl der Verwendungsmöglichkeiten wird die Polymerisation der erfindungsgemäßen Monomeren durch kleine Mengen Feuchtigkeit an der Oberfläche der zu verklebenden Teile bewirkt. So kann ein Tropfen des Monomeren auf die Oberfläche des einen ^{VON} zwei zu verbindenden Glas- oder Metallteilen gegeben und das andere Teil in Berührung damit gebracht werden. Die Teile werden in Berührung miteinander gehalten, bis die Polymerisation weit genug fortgeschritten ist. Eine starke Bindung bildet sich bald durch Polymerisation aus. Die Feuchtigkeit in der Atmosphäre reicht aus, um die Polymerisation zu katalysieren.

Werden derartig gebildete Verklebungen während längerer Zeit wässrigen Flüssigkeiten z.B. durch Eintauchen ausgesetzt, so behalten sie ihre gute Bindefestigkeit und Beständigkeit bei. Diese Ergebnisse ließen sich nicht aus den Ergebnissen der mit entsprechenden nicht fluorierten Alkoxyalkyl-2-cyanoacrylaten erhaltenen und in gleicher Weise wässrigen Flüssigkeiten ausgesetzten Bindungen vorhersagen. Die letzteren verlieren bald ihre Festigkeit.

Dünne Filme des Klebmittels autopolymerisieren schnell unter gewöhnlichen atmosphärischen Bedingungen und die erfindungsgemäßen Verbindungen, die im wesentlichen farblos und durchsichtig sind, eignen sich ohne Zusätze für zahnmedizinische Zwecke; aber eine bessere Lagerbeständigkeit wird erzielt, wenn die Verbindungen mit kleinen Mengen Polymerisationsinhibitoren wie Schwefeldioxyd (etwa 25 bis 2000 ppm) in der Masse gelagert werden. Sie können auch Plastifizierungsmittel z.B. 1 % Dioctylphthalat und antimikrobielle Stoffe

z.B. 1 % Hexachlorophen enthalten. Die Viskosität der Masse kann gegebenenfalls durch Auflösen polymerer Stoffe wie 5 % Polymethylmethacrylat erhöht werden. Für bestimmte Verwendungszwecke, wenn z.B. die Verbindungen für provisorische Füllungen verwendet werden, können ein feinzerteilter anorganischer Füllstoff wie Lithiumaluminiumsilikat, Farbstoffe oder Pigmente oder winzige Glaskügelchen zugesetzt werden, um die Abriebfestigkeit und die Festigkeit der Füllung zu erhöhen und ihr ästhetisches Aussehen zu verbessern. Die Menge an zugesetzten Füllstoffen kann von 0 bis etwa 80 % schwanken, je nach der für die vorgesehene Verwendungsart erforderlichen Konsistenz. Verschiedene andere Zusätze wie Calciumhydroxid oder Bariumsulfat können zugegeben werden, damit die Wiederherstellung der Pulpa beschleunigt und das Material strahlenundurchlässig wird.

Auf dem Gebiet der prothetischen Zahnheilkunde werden die erfindungsgemäßen Verbindungen vorteilhaft als allgemeines Haft- oder Bindemittel verwendet und in der üblichen Weise aufgebracht. Die Verbindung oder die Verbindung enthaltende Masse wird auf die Zahnfläche, z.B. unmittelbar mit einem Instrument oder auf die einzusetzende Prothese bzw. das Prothesenteil aufgebracht. Die Prothese wird in der gewünschten Lage während der für ausreichendes Aushärten und Entwickeln der gewünschten Haftfestigkeit erforderlichen Zeit gehalten. Das Klebmittel bindet schnell unter den Bedingungen der Mundhöhle. Um die Haftfestigkeit zu verbessern, werden die Zähne vorzugsweise poliert und/oder vorbehandelt und zwar wenige Minuten mit schwachsaurer Lösung oder Zinn-II-fluoridlösung angefeuchtet. Auf dem Gebiet der restorierenden oder konservierenden Zahnheilkunde sind die erfindungsgemäßen Verbindungen enthaltende Massen besonders brauchbar als Bestandteil von provisorischen Füllungen. Z.B. bei der Behandlung von außerordentlich tiefen kariösen Schädigungen

setzt der Zahnarzt häufig vor der endgültigen Füllung eine provisorische Füllung ein, damit die beschädigte Pulpa heilen kann, bevor die endgültige Füllung in den Zahn kommt. In diesen Fällen kommt es wesentlich darauf an, daß die Kavität wirksam gegen die Mundhöhlensekrete abgedichtet wird und das Material der provisorischen Füllung die Pulpa nicht reizt. Die bevorzugten Verbindungen nach der Erfindung ergeben, versetzt mit etwa 70 % Silan-beschichtetem Lithium-aluminiumsilikat, ein provisorisches Füllmaterial, das die Kavität gut abdichtet. Eingesetzt werden solche provisorische Füllungen in gleicher oder ähnlicher Weise wie die Kunststoffüllungen.

Die erfindungsgemäßen Klebmittel sind auch gut zur Verwendung in endodontischen Füllstoffen geeignet, wenn die Zahnpulpa-kammer gereinigt und desinfiziert wird, bevor die Zahnwurzelspitze verschlossen wird. Endodontische Dichtungsmassen müssen einen dauerhaften Verschuß bilden und dürfen nicht toxisch auf das periapikale Gewebe wirken. Vorzugsweise sind diese Stoffe strahlenundurchlässig. Eine Masse, die im wesentlichen aus einer erfindungsgemäßen Verbindung und etwa 50 % Bariumsulfat besteht, besitzt die erforderlichen Eigenschaften. Außerdem bewirkt die niedere Viskosität des Monomeren und seine Affinität für das Zahnmateriale ein hochwirksames Eindringen des Polymeren in die Hohlräume des Zahns. Hierdurch wird ein wirksamer Verschuß der Zahnwurzelspitze und anderer sekundärer Kanäle bewirkt, die von der Pulpa in das umgebende Gewebe führen. Solche endodontischen Füllmassen können mit dem Spatel oder durch Rühren gemischt und in den sorgfältig vorbereiteten Kanal eingespritzt werden.

Da zahlreiche derzeit verfügbare restorative Materialien entweder die Pulpa irritieren oder ein Einsickern von Speiseresten oder Mundhöhlensekreten in den Spalt zwischen Zahnschubstanz und Füllung gestatten, wird üblicherweise empfohlen, die Kavitäten auszukleiden oder zu unterfüllen, bevor die

eigentliche Füllung eingesetzt wird. Die Unterfüllung soll das Eindringen schädlicher Bestandteile aus der Füllung in die Pulpa verhindern und die Spalten zwischen Füllung und Zahnschubstanz abdichten. Außerdem darf die Unterfüllung nicht toxisch für die Pulpa sein und sich leicht anwenden lassen. Die Widerstandsfähigkeit der gehärteten bzw. polymerisierten erfindungsgemäßen Verbindungen gegenüber dem Eindringen von wasserlöslichen Substanzen einschließlich der möglicherweise toxischen Bestandteile von Kunststofffüllungen macht sie besonders wirksam und geeignet als Unterfüllungen für Kavitäten. Die erfindungsgemäßen Fluoralkoxyalkyl-2-cyanoacrylate haften nicht nur außergewöhnlich fest an der Zahnschubstanz, sie haften auch sehr gut an den weitverbreiteten handelsüblichen Zahnersatzstoffen wie Amalgam, so daß sie zum festen Verbinden des Füllungsmaterials mit der Zahnschubstanz gut geeignet sind. Die Widerstandsfähigkeit gegenüber dem Eindringen entlang den Spalten zwischen Klasse V-Füllungen auf menschlichen Schneidezähnen wurde nachgewiesen, indem derartige behandelte Schneidezähne des Menschen 18 h lang in eine bei 37°C gehaltene 0,2 %ige wässrige Methylblaulösung gelegt wurden. Es zeigte sich, daß das Eindringen entlang den Spalten bei einer Unterfüllung mit 2-(2,2,2-Trifluoräthoxy)-äthyl-2-cyanoacrylat sehr viel geringer war, als bei einer Zahnfüllung ohne Unterfüllung oder bei einer handelsüblich verfügbaren Unterfüllsubstanz.

Die erfindungsgemäßen Massen sind besonders brauchbar auf dem Gebiet der konservierenden und vorbeugenden Zahnheilkunde, z.B. zum wirksamen Abdichten von kariesanfälligen Vertiefungen und Rissen, wie sie bei den meisten hinteren Zähnen des Menschen vorhanden sind. Das Auftreten von Karies läßt sich durch sorgfältiges Verschließen dieser Fläche mit den erfindungsgemäßen Massen sehr wirksam verringern. Vorzugsweise werden die Zähne oberflächlich mit Zinn-II-fluorid behandelt (siehe z.B. Dudding et al., J. Dent. Child. Ed. 29, 129 (1962)) und mit einem Luftstrom getrocknet,

bevor das Dichtungsgemisch aufgebracht wird. Verwendet werden übliche Dentalinstrumente z.B. Stopfer oder eine Sonde. Die Dichtungsmasse enthält vorzugsweise ein Fluoralkoxyalkyl-2-cyanoacrylat kombiniert mit einem Füllstoff, z.B. 50 % silanbeschichtetem Lithiumaluminiumsilikat.

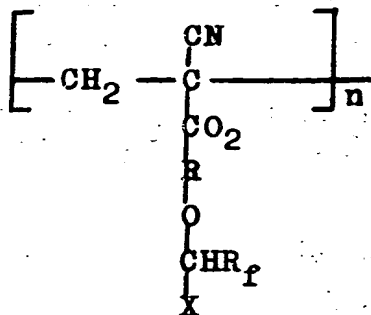
Aufgrund der außergewöhnlichen Festigkeit und Beständigkeit gegen Zerstörung der zwischen Fluoralkoxyalkyl-2-cyanoacrylaten und zusammengesetzten Dentalwerkstoffen gebildeten Bindungen eignen sich diese Verbindungen in hohem Maße als Überzüge oder Beschichtungen für Zahnfüllungen, die entweder vor der umgebenden Mundhöhle geschützt werden müssen oder nach Fertigstellung nur schwer poliert werden können. Eine derartige Beschichtung mit den entsprechenden Zusätzen bietet Schutz für die Zahnfüllung und eine harzartige Oberfläche, die poliert werden kann und gegenüber Verfärbung oder Fleckigwerden durch Kaffee oder Tee u.ä.m. sehr widerstandsfähig ist.

Die Erfindung sieht auch die Verwendung von Comonomeren gemischen vor, die mehr als eine erfindungsgemäße Verbindung enthalten, sowie die Verwendung von Gemischen aus den erfindungsgemäßen Fluoralkoxyalkyl-2-cyanoacrylaten und kleineren Mengen (d.h. weniger als 50 Mol-%) anderer 2-Cyanoacrylate mit verträglichen Eigenschaften, z.B. unsubstituierten Alkyl- und Alkoxyalkyl-2-cyanoacrylaten sowie Fluoralkyl-2-cyanoacrylaten. Die für einen bestimmten Verwendungszweck erforderlichen Eigenschaften eines Haft- oder Bindemittels lassen sich durch entsprechende Auswahl der Art und der Menge der comonomeren Bestandteile erzielen.

Je nach den speziellen Erfordernissen des Zahnarztes oder Dentisten werden die Massen in üblicher Weise, z.B. mit einem Glasstab, einer Bürste, einem medizinischen

Tropfen oder einem entsprechenden Dentalwerkzeug aufgebracht; in manchen Fällen kann auch eine unter Druck stehende Aerosolpackung Verwendung finden, in welcher das Bindemittel in einem verträglichen, wasserfreien Treibmittel gelöst ist.

Außer als Binde- oder Klebmittel finden die erfindungsgemäßen Monomeren noch auf anderen Gebieten Verwendung. Sie polymerisieren leicht zu additionsartigen Polymerisaten und Copolymerisaten, die allgemein optisch klar (als Folien) sowie thermoplastisch und bei Temperaturen unter ihrer Zersetzungstemperatur verformbar sind. Sie können bei Temperaturen im Bereich von 100 bis 150° C verformt werden. Die Polymerisate entsprechen der allgemeinen Formel



worin R, R_f und X die bereits angegebene Bedeutung haben und n eine ganze Zahl von 5 bis 500 ist.

In den folgenden Beispielen wird die Erfindung mit ihren bevorzugten Ausführungsformen näher erläutert. Alle Teile sind, wenn nicht anders angegeben, Gewichtsteile, alle Drucke sind in mm Hg angegeben.

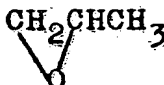
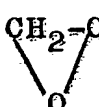
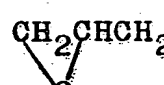
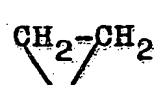
Beispiel 1

2-(2,2,2-Trifluoräthoxy)-äthanol.

In einem 1 Liter Rundkolben mit mechanischem Rührwerk und 2 Trockeneiskühlern wurden 340 g 2,2,2-Trifluoräthanol (3,4 Mol), 3,4 g Natriumhydroxid und 3,4 cm³ Wasser vorgelegt. Das Gemisch wurde auf

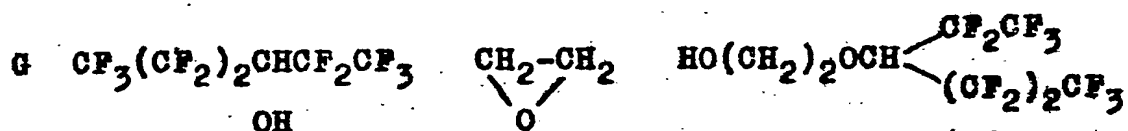
70° C erwärmt und gerührt. Ewa 100 g Äthylenoxid (2,27 Mol) wurden im Verlauf von 3,5 Stunden in das obere Ende des einen Kühlers eingeleitet und in das Reaktionsgemisch kondensieren gelassen. Das Gemisch wurde weitere 4 Stunden bei 70° C gerührt und durch eine mit Glasspiralen gepackte Kolonne destilliert. Überschüssiges 2,2,2-Trifluoräthanol wurde zurückgewonnen sowie eine bei 71 bis 81° C/36 bis 85 mm übergehende Fraktion, die aus 91 % Reaktionsprodukt und 9 % 2,2,2-Trifluoräthanol zusammengesetzt war.

Gemäß Beispiel 1 wurden folgende, als Vorläufer verwendete Fluor-alkoxy-alkohole hergestellt:

fluorierter Alkohol	Epoxid oder Halogenhydrin	Fluoralkoxy-alkohol
A $\text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CF}_3$	CH_2CHCH_3 	$\text{HOCHCH}_2\text{OCHCF}_3$ $\text{CH}_3 \quad \text{CH}_3$
B $\text{Cl}(\text{CF}_2\text{CFCl})_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$	CH_2-CH_2 	$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{CF}_2(\text{CFClCF}_2)_2\text{Cl}$
C $\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{Br}(\text{CH}_2)_4\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{CH}_3$	$\text{HOCH}(\text{CH}_2)_4\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$ CH_3
D $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	$\text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$
E $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{CHClCH}_3$	$\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 	$\text{HOCHCH}_2\text{OCH} \begin{array}{l} \text{CHClCH}_3 \\ \text{-(CF}_2)_2\text{CF}_3 \end{array}$ $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$
F $\text{CF}_3\text{CF}_2\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{CH}_2\text{CH}_3$	CH_2-CH_2 	$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OCH} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{CF}_2\text{CF}_3 \end{array}$

909881/1705

- 16 -

Beispiel 3

2-(2,2,2-Trifluoräthoxy)-äthyl-cyanoacetat. 85,1 g Cyanessigsäure (1,0 Mol) wurden mit 192,5 g 2-(2,2,2-Trifluoräthoxy)-äthanol (1,25 Mol) verestert, indem das Gemisch der beiden Reaktionspartner in 300 cm³ Benzol enthaltend 0,25 g p/Toluolsulfonsäure erhitzt wurde. Sobald sich kein Wasser mehr in einer Dean-Stark-Falle abschied, wurde die Benzollösung abfiltriert und im Vakuum eingeeengt. Durch Destillation des Rückstandes wurde der entsprechende Cyanessigsäureester erhalten, Kp 98 bis 102°C/0,1 bis 0,2 mm.

Berechnet für C₇H₈F₃NO₃
 gefunden

C 39,8 H 3,8 %
 39,5 H 3,8 %.

Beispiel 4

2-(2,2,2-Trifluoräthoxy)-äthyl-2-cyanoacrylat.

Ein Gemisch aus 422,4 g 2-(2,2,2-Trifluoräthoxy)-äthyl-cyanoacetat (2,0 Mol), 78 g gepulvertem Paraformaldehyd (2,6 Mol), 2,5 g Piperidinhydrochlorid und 1 cm³ Eisessig in 800 cm³ Benzol wurde unter Rückfluß erhitzt, bis sich kein Wasser mehr abschied. Die erhaltene Lösung wurde mit 400 cm³ Aceton verdünnt, filtriert, mit 210 g Tricresylphosphat vereinigt und durch Destillieren unter vermindertem Druck eingeeengt. Der viskose Rückstand wurde mit 10 g Polyphosphorsäure und 0,5 g Pyrogallol versetzt und die Depolymerisation durch Erhitzen dieses Gemisches unter vermindertem Druck unter Einleiten eines kräftigen Schwefeldioxidstroms und unter schnellem mechanischen

909881/1705

- 17 -

Rühren bewirkt. Das rohe Monomere, Ausbeute 310 g, wurde in einer mit Trockeneis gekühlten Vorlage aufgefangen, es ging bei 185 bis 195°C/0,15 mm über. Durch Redestillation von wenig Phosphorpentoxid in Gegenwart von Schwefeldioxid wurde ein 99% reines monomeres Produkt erhalten.

Beispiel 5

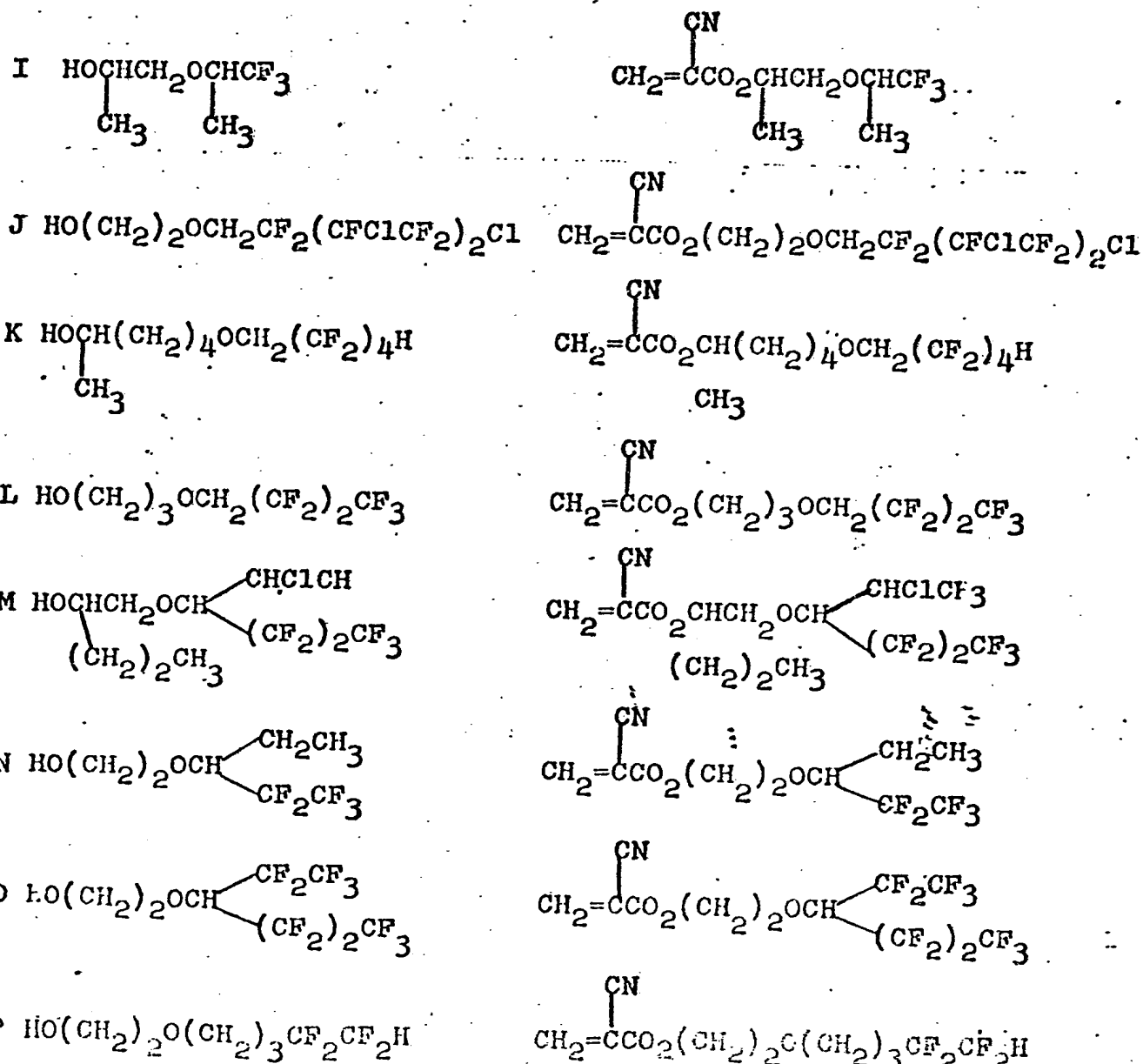
Gemäß der in den Beispielen 3 und 4 beschriebenen Arbeitsweise wurden mit Hilfe der Fluoralkoxyalkohole A bis H aus Beispiel 2 folgende 2-Cyanacrylsäureester hergestellt:

Ausgangsmaterial

Reaktionsprodukt

Cyanessigsäure und folgender

Fluoralkoxyalkohol



Die folgenden Beispiele erläutern die Verwendung der erfindungsgemäßen Fluoralkoxyalkyl-2-cyanoacrylate für Dentalzwecke.

Beispiel A

Fluorierte Monomere nach der Erfindung, nicht-fluorierte Alkoxyalkyl-2-cyanoacrylate und Methyl-2-cyanoacrylat wurden zum Verbinden einer Zahnplombe mit der polierten Fläche eines Rinderschneidezahns verwendet und die zum Brechen der Bindung erforderliche Scherkraft gemessen. In jedem einzelnen Falle wurde wie folgt verfahren.

Schneidezähne vom Rind wurden mit Schleifpapier, Körnung 37μ , abgerieben, 4 Min. lang in einer 8%ige SnF_2 -Lösung eingetaucht, abgetrocknet und dann mit den zu prüfenden Monomeren benetzt. Das flache Ende einer zylindrisch geformten Plombe aus polymerisiertem, vernetztem, modifiziertem Acrylat mit eingebetteten Glaskügelchen, Oberflächenbereich $0,36\text{ cm}^2$ ($0,056\text{ sq.in.}$) wurde in gleicher Weise benetzt. Man ließ beide Flächen 4 Min. lang klebrig werden und fügte sie dann zusammen. 19 Min. nach dem ersten Benetzen mit den Monomeren wurden Zahn und Plombe in einer $0,01\text{ m}$ Phosphat-Pufferlösung vom pH-Wert 7,3 eingetaucht und in dem Puffer bei 37° C gehalten. Die zum Brechen der Bindung erforderliche Scherkraft wurde mit einem "Instron Model TM shear strength tester" genannten Prüfgerät der "Instron Engineering Corporation, Canton, Massachusetts" mit Spann- oder Kreuzkopfgeschwindigkeit $0,05\text{ cm/Min.}$ ($0,02\text{ in/Min.}$) gemessen.

Die in der folgenden Tabelle zusammengefaßten Ergebnisse sind die Mittelwerte aus jeweils 5 Versuchen, die mit einem Monomeren durchgeführt wurden.

- 19 -

Scherfestigkeit kg/cm² (lbs/sq.in.)
nach

Monomer	1 Tag	11 Tagen	56 Tagen
$\begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CO}_2(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{CF}_3 \end{array}$	105,0 (1,500)	44,1 (630)	28,0 (400)
$\begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ \text{CH}_2=\text{CCO}_2(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	18,9 (270)	1,4 (20)	0
$\begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ \text{CH}_2=\text{CCO}_2(\text{CH}_2)_2\text{OCH}(\text{CF}_3)_2 \end{array}$	94,5 (1,350)	63,0 (900)	63,0 (900)
$\begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ \text{CH}_2=\text{CCO}_2(\text{CH}_2)_2\text{OCH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	17,5 (250)	1,4 (20)	0
$\begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ \text{CH}_2=\text{CCO}_2\text{CH}_3 \end{array}$	77,0 (1,100)	25,2 (360)	10,5 (150)

Beispiel B

Class V Füllungen in Humanzähnen wurden in 2 Fällen mit einer Masse enthaltend 2(2,2,2-Trifluoräthoxy)äthyl-2-cyanoacrylat und in zwei weiteren Fällen mit einer Masse enthaltend ein Acrylnitril-vinylidinchlorid-copolymerisat ("Saran") der Dow Chemical Company, Michigan unterfüllt. Als Hauptfüllung wurde ein polymerisiertes, vernetztes, modifiziertes Acrylat mit eingebetteten Glaskügelchen verwendet. Die plombierten Zähne wurden in eine 0,2%ige wässrige Methylenblaulösung gegeben, die 6 mal jeweils innerhalb von 5 Min. von 2° auf 65°C erwärmt wurde. Darauf wurden die Lösungen mit den darin enthaltenen Zähnen 20 Stunden lang bei 37° C gehalten; darauf wurden die Zähne herausgenommen, durch die Plomben Querschnitte angefertigt und das Eindringen des Farbstoffs am Randspalt beobachtet.

- 20 -

909881/1705

- 20 -

In 3 Fällen wurden die vorbereiteten Kavitäten vor dem Unterfüllen mit einer 8%igen SnF_2 -Lösung vorbehandelt, in einem dieser Fälle wurde die eingesetzte Füllung auch mit 2-(2,2,2-Trifluoräthoxy)-äthyl-2-cyanoacrylat überzogen. In einem 4. Falle wurde weder eine Vorbehandlung vorgenommen noch die eingesetzte Füllung überzogen.

Die Eindringtiefe wurde gemäß dem in J. Am. Dent. Assn., 73, 107 (1966) beschriebenen Verfahren nach einer Skala von 0 bis +5 bewertet. Die Ergebnisse sind in der folgenden Zusammenstellung zusammengefaßt.

<u>Zahn Nr.</u>	<u>Unterfüllung</u>	<u>Vorbehandlung</u>	<u>Bewertung</u>
1	"Saran"	-	+5, +5
2	"Saran"	8% SnF_2	+4, +4
3	2(2,2,2-Trifluoräthoxy) äthyl-2-cyanoacrylat	8% SnF_2	+1, +1
4	2(2,2,2-Trifluoräthoxy) äthyl-2-cyanoacrylat	8% SnF_2 Füllung über- zogen	0, 0

Beispiel C

Karies-freie* Molaren und Praemolaren wurden mit der Zahnbürste und mit Bimsstein gereinigt, mit Wasser gespült und in einem Luftstrom getrocknet. Eine Dichtungsmasse enthaltend 1 Teil 2-(2,2,2-Trifluoräthoxy)-äthyl 2-cyanoacrylat und 1 Teil gepulvertes mit γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan beschichtetes Lithiumaluminiumsilicatl Pulver wurde mit dem Spatel gemischt und mit einem Amalgamträger auf die Vertiefungen, Rillen und Spalten der Beißfläche aufgebracht. Nachdem die Masse ausgehärtet war, wurden die Zähne in Wasser gelegt und 150 Tage bei 37° C darin gehalten.

*menschliche

909881/1705

- 21 -

Es wurde die zum Entfernen der Abdeck^{masse}platte mit einem Dentalschaber (Darby-Perry type tooth scaler No. 11, der SS. White Dental Manufacturing Company, Philadelphia, Pa.) erforderliche Zeit gemessen. Die nachstehend aufgeführten Ergebnisse zeigen, daß die Dichtungsmasse selbst bei längerer Einwirkung von Wasser mit der Zahnfläche verbunden blieb. Die aufgeführten Ergebnisse sind Mittelwerte von jeweils 3 Versuchen, die im Abstand von je einem Tag durchgeführt wurden.

<u>Zeit nach Abdecken</u>	<u>Zeit zum Abschaben</u>
Tage	Min.
1	5
14	4
28	5
150	1-1/2

Beispiel D

5 Rinderschneidezähne wurden gemäß Beispiel A poliert und mit SnF_2 -Lösung behandelt. Auf die polierte Zahnfläche wurde mit einer zusammendrückbaren Plastikflasche 2-(2,2,2-Trifluoräthoxy)-äthyl-2-cyanoacrylat aufgebracht. Unmittelbar darauf wurde eine seitwärts abstehende Stahlklammer an den mit Klebmasse überzogenen Zahn angelegt und in dieser Stellung gehalten, bis die Klebmasse ausgehärtet war. 4 Stunden nach der Polymerisation wurde die zum Brechen der Bindung erforderliche Scherkraft gemäß Beispiel A gemessen. Die zum Abbrechen der Klammer erforderliche mittlere Scherkraft betrug $49,0 \text{ kg/cm}^2$ (700 psi.).

Beispiel E

In 3 Praemolaren des Menschen wurden jeweils 3 gleichartige Class V Kavitäten (z.B. auf dem Zahnfleischdrittel der Labial-, Mund- oder Zungenseiten) vorbereitet und dann mit derselben Dentalmasse wie in Beispiel A gefüllt und mit einer mittelstarken Granatscheibe und darauf mit einer feinen Schleif-

scheibe poliert. Dann wurde jeweils eine der beiden Füllungen in jedem Zahn mit einem dünnen Film einer 2-(2,2,2-Trifluoräthoxy)-äthyl-2-cyanoacrylat enthaltenden Masse überzogen. Die zweite Füllung wurde nicht überzogen. Darauf wurde je ein Zahn in starken Tee, Kaffee und eine 0,2 %ige Methylenblau-Lösung eingelegt. Die Lösungen wurden 48 Tage lange bei 37°C gehalten; von Zeit zu Zeit wurde frische Lösung zugegeben.

Es wurde die Verfärbung der Plomben beobachtet. Nach 24 Stunden war die nicht-überzogene Plombe in Methylenblau-Lösung stark verfärbt. Nach 48 Tagen waren alle nicht-überzogenen Plomben merklich verfärbt, vor allem an den Rändern. Eine Verfärbung der nicht überzogenen Plomben wurde nicht beobachtet.

Beispiel F

Menschliche Molaren wurden 4 Min. lang mit einer 8%igen SnF₂-Lösung vorbehandelt, mit 2-(2,2,2-Trifluoräthoxy)-äthyl-2-cyanoacrylat, stabilisiert mit etwa 100 ppm SO₂, überzogen und dann 6 Monate lang in Wasser von 37°C gehalten. Darauf wurden die Zähne herausgenommen und getrocknet; der Überzug war intakt und zeigte keinerlei Zeichen von Zersetzung.

Beispiel G

Kavitäten in 2 Zähnen wurden mit einer provisorischen Füllung bestehend aus 70% Lithiumaluminiumsilikatpulver behandelt mit γ-Methacryloxy-propyl-trimethoxy-silan und 30% 2-(2,2,2-Trifluoräthoxy)-äthyl-2-cyanoacrylat und stabilisiert mit 200 ppm SO₂ ~~Sulfur~~ und 15 ppm Hydrochinonmonomethyläther. gefüllt; die plombierten Zähne wurden 2 Monate lang in Wasser von 37°C gehalten, darauf herausgenommen und mit einem Zahnbohrer aus Stahl stark gebohrt. ^{Es} ~~Das~~ ^{sich} zeigte, daß die Plomben weder schwächer geworden waren noch sich nachteilig verändert hatten.

Beispiel H

5 zylindrisch geformte Pfropfen aus Füllmaterial gemäß Beispiel G, Länge 1,2 cm, Durchmesser 0,6 cm, wurden hinsichtlich ihrer Druckfestigkeit mit einem Universalprüfgerät mit Spann- oder Kreuzkopfgeschwindigkeit 1,27 cm/Min. (0,05 in./Min) geprüft. Die mittlere Druckfestigkeit bei Bruch betrug 650 kg/cm² (9200 psi) mit einer 7%igen Dehnung.

Beispiel I

5 menschliche Zähne wurden gemäß Beispiel A mit SnF₂ behandelt und mit 2-(2,2,2-Trifluoroäthoxy)-äthyl-2-cyanoacrylat, stabilisiert mit 200 ppm SO₂, mit Hilfe eines Kerr Cavitec-Instrumentes überzogen. Nach dem Aushärten wurde der überzogene Zahn in eine 0,2%ige wässrige Methylenblaulösung gegeben, die darauf 6 mal innerhalb von jeweils 5 Min. von 2 auf 65°C erwärmt wurde. Dann wurde die Lösung 20 Stunden bei 37°C gehalten; die Zähne wurden herausgenommen und das Eindringen des Farbstoffs am Rand geprüft. Es wurde keinerlei Eindringen des Farbstoffs beobachtet.

Beispiel J

Ca(OH)₂ Grundfüllungen für Kavitäten wurden auf eine Glasplatte aufgestrichen und anschließend mit 2 Unterfüllmassen überzogen. Als Unterfüllmassen wurden 2-(2,2,2-Trifluoräthyl)-2-cyanoacrylat, 2-(1,1,1,3,3,3-hexafluorisopropoxy)äthyl-2-cyanoacrylat "Saran", "Copalite" und "S.S. White" verwendet. Darauf wurden Farbstoffindikatorlösungen hergestellt und je 1 Tropfen auf jede mit Unterfüllmasse überzogene Grundfüllmasse gegeben. Es wurde das Eindringen des Farbstoffes beobachtet und die Zeit in Minuten gemessen, die bis zum Auftreten eines Farbumschlags des Indikators verging. Die verwendeten Indikatoren und die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Unterfüllung	H ₂ O Phenol- phthalein	MMA Methylrot	GMA Phenolrot	MAA Phenol- phthalein	MAA Phenolrot
$\text{CN} \begin{array}{c} \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{CF}_3 \end{array}$	30	1	2	9	
$\text{CN} \begin{array}{c} \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CO}_2(\text{CH}_2)_2\text{OCH}(\text{CF}_3)_2 \end{array}$	30	2	4	6	
"Saran" 1	0,1	0,1	0,15		0,05
"Copalite" 2	0,3	0,1	0,3		0,05
Unterfüllmasse und Zahnlack 3	0,2	0,5	1,5		0,5

MMA = Methylmethacrylat

GMA = Glycidylmethacrylat

MAA = Methacrylsäure

- "Saran" = Vinyliden-Acrylnitril Copolymer
- "Copalite" = Handelsname für ein Kopalharz gelöst in Chloroform;
Hersteller Cooley und Cooley, Ltd., Houston, Texas;
vertrieben von William Getz Corp., Chicago, Illinois.
- Ein harzartiges Kavitäten-Unterfüllmaterial, zu beziehen von
s.s. White Dental Mfg. Co.; Philadelphia, Pa.

909881/1705

DR. ING. F. WURSTHOFF
DIPL. ING. G. PULS
DR. R. V. PECHMANN
DR. ING. D. BEHRENS
PATENTANWÄLTE

25

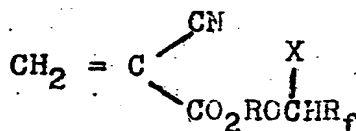
8 MÜNCHEN 90
SCHWEIGERSTRASSE 2
TELEFON 229851
TELEGRAMMADRESSE:
PROTEKT-PATENT MÜNCHEN

1928104

1A-36 366

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Fluorcyanoacrylate der Formel



worin R eine zweiwertige geradkettige oder verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 2 - 8 Kohlenstoffatomen, R_f eine geradkettige oder verzweigte fluoraliphatische Gruppe mit 1 - 5 Kohlenstoffatomen ist und X die Bedeutung R-H, $-\text{CH}_3$, R_f oder H hat.

2. Verbindung nach Anspruch 1, bei der in der Formel der Substituent R_f die Bedeutung $R_f'-Y$ hat und R_f' eine zweiwertige geradkettige oder verzweigte Perfluoralkylen-Gruppe mit 1 - 5 Kohlenstoffatomen und Y Fluor oder Wasserstoff ist.

3. Verbindung nach Anspruch 1, bei der R für $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, R_f für $-\text{CF}_3$ und X für H steht.

4. Verbindung nach Anspruch 1, bei der R für $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, R_f für $-\text{CF}_3$ und X für $-\text{CF}_3$ steht.

5. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R für $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, R_f für $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ und X für H steht.

- 2 -

909881/1705

BAD ORIGINAL

6. Verwendung der Verbindungen nach Anspruch 1 bis 5 zur Herstellung thermoplastischer Additionspolymerisate durch Polymerisieren der Monomeren in Gegenwart von Feuchtigkeit und gegebenenfalls in Gegenwart von Stabilisatoren und/oder feinzerteilten Füllstoffen.

7. Verwendung nach Anspruch 6 als Klebmittel, Überzugs- oder Unterfüllmassen, insbesondere in der Zahnheilkunde.

7223

THIS PAGE BLANK (USPTO)